

Title	(NH ₄) ₂ SO ₄ 性異常(物性研短期研究会「間接型強導電性と構造相転移」報告)
Author(s)	池田, 拓郎
Citation	物性研究 (1974), 22(4): 391-394
Issue Date	1974-07-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/88818
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

- 4) I.N.Polandov, V.P.Mylov and B.A.Strukov: Soviet Physics - Solid State 10 (1969) 1754.
- 5) K.Gesi and K.Ozawa: Unpublished data.
- 6) J.Kobayashi, Y.Enomoto and Y.Sato: Phys. Status solidi (b) 50 (1972) 335.
- 7) K.Gesi and K.Ozawa: Japan. J.appl. Phys. 12 (1973) 1287.
- 8) S.Tsunekawa, Y.Ishibashi and Y.Takagi: J.Phys. Soc. Japan 33 (1972) 862.
- 9) K.Gesi: Phys. Status solidi (a) 15 (1973) 653.
- 10) 下司和男, 小沢国夫: 物理学会分科会, 1973.11.23, 於慶大
- 11) E.Ferroni and P.Orioli: Z.Krist. 111 (1959) 362.
- 12) N.Nakamura, H.Suga, H.Chihara and S.Seki: Bull. Chem. Soc. Japan 38 (1965) 1779.
- 13) T.Ôsaka, Y.Makita and K.Gesi: to be published.
- 14) A.Jayaraman: Phys. Rev. 138 (1965) A179.

(NH₄)₂SO₄ 性異常

東北大工 池田拓郎

我々は71年はじめ頃から硫安の弾性を取りあげているが、それは、普通の誘電転移によっては扱えないような「異様な強誘電体」では弾性異常が機構解明の緒口を与えるのではなかろうかと考えたからである。硫安については、古く神吉等によって誘電異常が報じられ、星埜等によってその強誘電性が見出された。硫安が普通の強誘電体と異なることは、前から云われて居り、中村等の分類では、ACSやDSPと同じグループⅢに属している。硫安が improper であることを最初に指摘したのは小林であろう。ただし、我々は硫安を improper という意味でとりあげたのではなく、一般に結晶学的

な変態の一例、又、上述の異様な強誘電体の一代表と考えたのである。

硫安 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は常温で空間群 $D_{2h}^{16} - \text{Pnam}$ に属し、 $T_c \sim -50^\circ\text{C}$ で強誘電性となり $C_{2v}^9 - \text{Pna} 2_1$ に転移する。(a) キュリー定数は小さいが、低周波の ϵ_c は T_c で大きなピークを示し低温側に裾を引く。ピーク値はバイアス電界、周波数に対し減少する。(b) P_s は温度によらないというデータと、低温側に向い減少するというデータとがある。(c) 強誘電相の格子歪が大きく a 方向では 2% に達する。(d) 屈折率の変化が大きすぎ、Kerr 効果では説明出来ない、などの特徴が分っている。

我々の測定によると、 ϵ_c の T_c におけるピークは周波数と共に減少するが 1 MHz 辺でおちつき、 3 MHz では普通の形となる。そこでは強誘電相の値は高温側の値より低い。 ϵ_a, ϵ_b も T_c 以下で下がる。パイロによる P_s は、温度によらず星埜等の結果を支持する。弾性測定は複合振動子法によって行い、伸びのコンプライアンスだけを測定した。6この試料により $s_{11}, s_{22}, s_{33}, 2s_{23} + s_{44}, 2s_{31} + s_{55}, 2s_{12} + s_{66}$ の温度変化を求めた (s^P と s^E の差は小さいので無視)。何れも T_c 以上では僅かの曲りを除けば殆ど変化なく、 T_c で急に立ち上り低温側に向って裾を引くという形となる。ただし、 $2s_{13} + s_{55}, 2s_{12} + s_{66}$ の T_c 以下の変化からは、おそらく s_{55}, s_{66} の寄与と思われる部分を考慮すれば、 s_{13}, s_{12} の変化分は負で絶対値はやはり尾を引くと考えられる。ピエゾ測定から求めた電歪定数は普通の強誘電体のそれと同程度である。

Dvorak のやり方に倣い、分極以外のパラメータを転移パラメータとして導入し、現象論的に弾性異常を説明する試みを行った。 D_{2h}^{16} の波数 0 に対する既約表現をしらべると $\hat{\tau}^2 \sim \hat{\tau}^8$ は何れも active となり、低温相の可能性から、 $\hat{\tau}^4$ だけに注目すればよいことを知る。これは美群の B_{1u} に相当し、ベースは z である。

そこで転移パラメータ η の変換性は z と同じとし、elastic Gibbs を η , 分極 P , 応力 X で展開する。

$$\begin{aligned} G_1 = & \frac{1}{2} \alpha \eta^2 + \frac{1}{4} r \eta^4 + \frac{1}{6} \delta \eta^6 + f \eta P_3 + h \eta^3 P_3 + k \eta^5 P_3 \\ & + j_1 \eta^2 P_1^2 + j_2 \eta^2 P_2^2 + j_3 \eta^2 P_3^2 + \frac{1}{2} \chi_{11} P_1^2 + \dots \\ & - \frac{1}{2} s_{11} X_1^2 - \dots - Q_{11} X_1 P_1^2 - \dots \\ & - R_1 X_1 \eta^2 - R_2 X_2 \eta^2 - R_3 X_3 \eta^2 . \end{aligned}$$

ここで η それ自体は分極を伴わないパラメータと考える。1 次転移を考慮して η^6 までとってある。 η^2 の係数以外は温度によらないとする。

$$\alpha = \beta(T - T_\eta)$$

そこで $\partial G_1 / \partial \eta = 0$, $E = \partial G_1 / \partial P$, $x = -\partial G_1 / \partial X$ 等から、常及強誘電相における物理定数が決定される。まず自発分極、自発転移パラメータをきめるのは

$$\begin{cases} \alpha \eta_s + r \eta_s^3 + \delta \eta_s^5 + (f + 3h \eta_s^2 + 5k \eta_s^4) P_s + 2j_3 \eta_s P_s^2 = 0 \\ (\chi_{33} + 2j_3 \eta_s^2) P_s + (f + h \eta_s^2 + k \eta_s^4) \eta_s = 0 \end{cases}$$

自発歪は

$$x_{is} = Q_{i3} P_s^2 + R_i \eta_s^2$$

ここで $g_i = 2j_i \eta_c^2 / \chi_{ij}$, $d = h \eta_c^2 / f$, $e = k \eta_c^4 / f$ (η_c は T_c における η_s の値) とおくと、これ等の値を与えることにより、温度依存性がきまる。 ϵ , P_s にあうようにそれ等を定め、弾性変化 Δs_{11} にあうように R_1 を、格子歪から R_2/R_1 , R_3/R_1 をきめるというようにして、 ϵ , P_s , Δs , x_s 等が凡て計算され、実測値と比較出来る。かくて s のずれ成分を除き、温度依存が殆ど説明される。(格子歪 x_{1s} の計算には、 Δs_{11} からの R_1 を用いるだけで歪のデータは参照していない)。

以上の現象論により、 ϵ , P_s , 弾性、格子歪が大凡説明されたが、残った問題の一つはずれ成分の弾性である。測定からは s_{55} , s_{66} が著しく変化するように見えるがこれは分域の影響かもしれない。今、別の手段で吟味を試みている。格子歪と弾性異常とは同じ $RX \eta^2$ の項から導かれるが、格子歪は η の大きい低温側の寄与が大きく、弾性異常は T_c に近い側で変化が大きい。従って、転移パラメータの挙動に関する知識を与えることについては、両手段は互に相補的であり、又、有効であると考えられる。 η のミクロなピクチャとしては、四面体、主に SO_4 の回転が考えられる。なお、我々の扱いでは、 η と P_3 とは同じ B_{1u} に属し規準座標とはなっていない。我々と独立に進められた沢田等の解析ではこのことは検討されていて理論的にはすぐれている。しかし

実測値との比較においては、我々の結果と大差ないであろうと思われる。

この稿を終るに当り、早大小林謹三教授に改めて感謝の意を表したい。

(この稿の論旨の要は72年8月国際結晶学会で口頭発表をし、同年10月投稿、phys. stat. sol. (a) 16 (1973) 273. に発表されている。この稿では、文献を一切省略して了ったので、詳しくはこの論文を参照せられたい。)

DSP の two sublattice model

名大工 石 橋 善 弘

$\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ (DSP) はⅠ相、Ⅱ相の空間群がそれぞれ $P4_12_12$, $P4_12_1$ であり、Ⅱ相において強誘電性を示す物質であることは周知の通りである。しかし、キュリー定数が156で極めて小さいこと、自発歪と自発分極の関係が通常の強誘電体とは著しく異っていること等の為、間接型強誘電体と見做され、その現象論も提案されているようである。本文では結晶の対称性を吟味して上記の事柄について検討する。残念ながら現在のところ最低温相(Ⅲ相)の構造や分極の担い手などがよくわかっていないので、以下のモデルに出てくるパラメーターの値を推定するには至っていないが、考え方の道筋を示すことにしよう。

DSP結晶では単位胞は4分子を含み、Ⅰ相、Ⅱ相の単位胞は変化しない。いま特別位置($xx0$)にある S_r と、一般位置にある分極の担い手である双極子Ⅰ、Ⅱを考える。Ⅰ、Ⅱは勿論対称要素によって相互に関係づけられている。すると対称性から S_r , Ⅰ、Ⅱのところには外場がなくても図1に示すような電場が作用していることがわかり、そのため S_r , Ⅰ、Ⅱは分極した状態にある。この事情はロッシェル塩(RS)の場合と全く同じであり、三井理論が適用できることがわかる。なおDSPではⅡ相で S_r が一般位置(xyz)に変位するので、 S_r の位置にある双極子の c 成分が、Ⅰ、Ⅱの位置につくる電場の c 成分を考えると、それは互いに等しいことがわかる。ここでは分極の c 成分(P_I , P_{II} , P_{S_r} であらわす)だけを考えることとし、Ⅰ、ⅡがRSの場